



## سنتز نانوذرات کلسیم تیتانات به روش MASHS

صاحبعلی منافی\* و مجتبی جعفریان

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۲/۰۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۰۲/۰۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۰۳/۱۹

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات کلسیم تیتانات به روش MASHS با مورفولوژی کروی و کمترین میزان آگلومراسیون سنتز شد. بررسی فازی، مورفولوژی و اندازه ذرات پودر کلسیم تیتانات حاصل، به ترتیب بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز زتاسایزر (Zetasizer) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس تایید کننده تشکیل فاز کلسیم تیتانات با بلورینگی بالا بعد از عملیات حرارتی می باشد. همچنین پراکندگی یکنواخت و مورفولوژی کروی پودر، در تصاویر SEM به خوبی قابل مشاهده است. نتایج نشان داد که پس از ۷۰ ساعت آسیاکاری مواد اولیه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۷۰ به ۱ و عملیات حرارتی در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت، به جهت کاهش آگلومراسیون، عیوب تشکیل شده در حین فرآیند آسیاکاری، بهبود مورفولوژی و کاهش کرنش شبکه، نانوذرات کلسیم تیتانات با متوسط اندازه دانه  $35\text{ nm}$  و میزان کرنش  $0.002$  درصد سنتز خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: کلسیم تیتانات، نانوذرات، MASHS، پروسکایت،  $\text{ABO}_3$ .

### ۱- مقدمه

فاز تتراگونال  $14/\text{mcm}$  به مکعبی  $\text{Pm}3\text{m}$  در دمای  $10\text{ K} \pm 1523$  رخ خواهد داد [۲]. شکل ۱، نشان دهنده کلسیم تیتانات با ساختار مکعبی می باشد که موقعیت عناصر در این ساختار به خوبی مشخص شده است [۳]. کلسیم تیتانات به دلیل خواص دی‌الکتریک و مغناطیسی غیرعادی و ویژگی‌های الکتریکی منحصر بفرد و نیز گذار فاز در دماهای مختلف که می تواند شدیداً روی خواص شیمیایی و فیزیکی این ترکیب تاثیر گذار باشد، در علوم مختلف از جمله علم مواد، زمین شناسی، شیمی و فیزیک جایگاه ویژه‌ای دارد [۴-۶]. کلسیم تیتانات به عنوان یک ماده سرامیکی در بسیاری از وسایل الکترونیکی استفاده می‌شود. این ماده مقاومت به خوردگی بالایی در برابر

کلسیم تیتانات ( $\text{CaTiO}_3$ : CTO) یکی از مهمترین اکسیدهای فروالکتریک از خانواده پروسکایت‌ها با فرمول کلی  $\text{ABO}_3$  و از خانواده جامدات بلوری است که در آن A فلز ۲ ظرفیتی و B یک فلز چهار ظرفیتی می باشد. در دمای بالا، پارا الکتریک و دارای ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌آل با گروه فضایی  $\text{Pm}3\text{m}$  و در دمای اتاق فروالکتریک و دارای ساختار ارترومبیک با گروه فضایی  $\text{Pnma}$  است [۱]. تغییر از فاز ارترومبیک به مکعبی طی دو مرحله انجام می‌گیرد: گذار از فاز ارترومبیک  $\text{Pnma}$  به فاز تتراگونال  $14/\text{mcm}$  در محدوده دمایی  $1373\text{ K}$  تا  $1423\text{ K}$  و گذار از

\* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

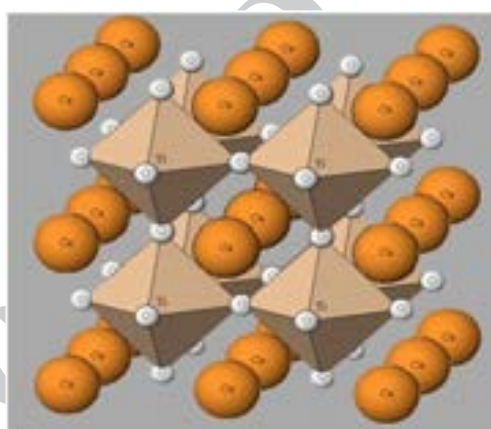
نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: [ali\\_manafi2005@yahoo.com](mailto:ali_manafi2005@yahoo.com)

و شکست آنها می‌شود. پس از آسیاکاری در مدت زمان مشخص و رسیدن به حالت تعادل بین سرعت جوش (منجر به افزایش میانگین اندازه ذرات) و سرعت شکست (منجر به کاهش میانگین اندازه ذرات)، تعادل حالت پایدار بوجود می‌آید [۱۲]. در این مرحله هر ذره همه اجزای ترکیبی ابتدایی، به نسبتی که آنها مخلوط شده‌اند را دارا می‌باشند و ذرات به حداکثر سختی، به دلیل انباشت انرژی کرنش می‌رسند [۱۳]. در این مرحله توزیع اندازه ذرات گستردگی کمی دارد. در فرآیند آسیاکاری به دلیل تغییر شکل شدید ذرات شرایط برای نفوذ عناصر محلول در زمینه مهیا می‌شود. این فرآیند شامل ۳ سیستم از جمله:

(۱) نرم-نرم، (۲) نرم-ترد و (۳) ترد-ترد می‌باشد [۱۴]. بهترین مخلوط، مخلوط نرم-نرم می‌باشد. در مخلوط نرم-ترد آلیاژسازی نه تنها به خرد و ریز شدن ذرات ترد به منظور سهولت نفوذ وابسته است بلکه به قابلیت انحلال جامد در ترکیب شبکه فاز نرم نیز بستگی دارد. اما در صورتی که از سیستم ترد-ترد در این فرآیند استفاده شود، با توجه به عدم حضور ترکیبات نرم و در نتیجه کاهش میزان جوش سرد در بعضی موارد آلیاژسازی بعید می‌باشد. به همین منظور نیازمند میزان نسبت وزنی گلوله به پودر (Ball-to-Powder Ratio: BPR) بیشتر، سرعت بیشتر و در نتیجه میزان انرژی وارد شده بیشتری به مخلوط پودری جهت انجام آلیاژسازی می‌باشد [۱۷-۱۵]. در این سیستم، ترکیبات ترد در طول آسیاکاری به طور مداوم ریز می‌شوند اما در اندازه‌های خیلی کوچک شبیه به فلزات چکش خوار رفتار نموده و امکان کوچک تر شدن آنها وجود ندارد [۱۸]. در این سیستم ترکیب سخت تر (تردتر) خرد شده و در ترکیب نرم تر (با تردی کمتر) قرار می‌گیرد. در این حالت به دلیل مسافت بیشتر نفوذ، انرژی بیشتری باید به مخلوط پودر وارد نمود. این انرژی یا با مواردی که بیشتر ذکر شد یا با اعمال عملیات حرارتی می‌تواند تأمین شود. همانطور که بیان شد در این فرآیند به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید، چگالی عیوب افزایش می‌یابد که این امر منجر به سرعت بخشیدن به فرآیند نفوذ خواهد شد. از طرفی کوچک شدن ذرات و در نتیجه کاهش در فاصله نفوذ (به دلیل ریز شدن ریزساختار) می‌تواند دمای انجام واکنش را به طور زیادی کاهش دهد به طوریکه در

محلول‌های کاستیک (بخارات مواد قلیایی) دارد. همچنین این ماده ثابت دی‌الکتریک بالا و اتلاف دی‌الکتریک پایینی دارد و این خصوصیات امکان استفاده از  $\text{CaTiO}_3$  را در کاربردهای دی‌الکتریک ماکروویو به عنوان رزوناتور (تشدید کننده) و فیلتر ممکن می‌سازد [۹-۷]. کلسیم تیتانات برای اصلاح ساختار بسیاری از مواد از جمله  $\text{BaTiO}_3$  و  $\text{PbTiO}_3$  جهت مناسب کردن خواص آنها برای کاربردهای مختلف، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰].



شکل ۱: ساختار کریستالی مکعبی کلسیم تیتانات.

از معروفترین کاربردهایی که این ترکیب دارا می‌باشد، استفاده از آن در ردیابی موشک‌ها و همچنین تبدیل نیروی الکتریکی به مکانیکی و برعکس می‌باشد [۱۱]. در زمینه پزشکی نیز برای شبیه‌سازی اعضای سیال بدن کاربرد قابل توجهی دارد که از این ماده سرامیکی می‌توان جهت افزایش مقاومت اعضای مصنوعی بدن نیز استفاده کرد. علاوه بر زمینه بیومواد نیز جهت افزایش چسبندگی پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت به زیر لایه تیتانیومی بکار می‌رود [۱۲]. آلیاژسازی مکانیکی به صورت فرآیندی که در آن مخلوط پودرها در کنار هم آسیاب می‌شوند توصیف می‌شود. پارامترهای مختلف و متعددی در این فرآیند بر روی ساختار نهایی محصول تاثیرگذار می‌باشند، که منجر به پیچیدگی این فرآیند شده‌اند. در هنگام آسیاکاری پرانرژی، ذرات مرتباً تحت پهن‌شدگی، جوش سرد، شکست و جوش دوباره قرار می‌گیرند [۱۱]. تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر در نتیجه ضربات منجر به کار سخت

محصولات و  $\bar{C}_p^1$  ظرفیت گرمایی محصولات در حالت مایع می‌باشد. البته در رابطه ۱، عبارت دوم و سوم سمت راست زمانی وارد می‌شوند که هر یک از محصولات ذوب شوند. البته در صورت تبخیر یکی از عوامل موجود در واکنش، عبارت‌های ترمودینامیکی مربوط به فرآیند تبخیر نیز در معادله وارد خواهد شد. به طور کلی برای آنکه یک واکنش از نوع واکنش‌های خودگستر باشد دمای آدیباتیک باید  $1800 \text{ K}$  باشد [۲۹].

البته می‌توان به جای محاسبه دمای آدیباتیک از رابطه ساده‌تر شده آن یعنی نسبت گرمای واکنش به ظرفیت گرمایی فاز محصول در دمای محیط استفاده کرد. در این صورت مقدار  $-\frac{\Delta H_{f298}^\circ}{C_p}$  باید بیشتر از  $2000 \text{ K}$  باشد. در بعضی موارد به دلیل استفاده از آسیای کم انرژی زمان احتراق نسبتاً طولانی است. از طرفی در برخی از سیستم‌ها که مواد سختی بالایی دارند عکس موارد بالا رخ می‌دهد بدین صورت که ممکن است مثلاً برخی واکنش‌ها با گرمایی بیشتر زمان احتراق طولانی‌تری داشته باشند. در این صورت زمان و دمای احتراق به سایر خصوصیات سیستم مثلاً سختی مواد اولیه وابسته خواهد بود. در کل دمای آدیباتیک تنها شرط کافی برای انجام واکنش‌های خود پیش‌رو نمی‌باشد [۳۱-۳۰]. کلسیم تیتانات توسط حرارت دادن مخلوطی از اکسید کلسیم ( $\text{CaO}$ ) به همراه دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) در حدود دمای  $1650 \text{ K}$  تشکیل می‌شود، اما مشکل این فرآیند آن است که به دلیل آنکه تمامی مواد در حالت پایدار می‌باشند تولید ترکیب مذکور به این روش با مشکل مواجه می‌شود که از جمله این مشکلات می‌توان به، غیریکنواخت بودن نمونه، آلودگی ناخالصی‌ها، انجام فرآیند در دمای بالا، وجود ذرات درشت با اندازه‌های مختلف و توزیع غیریکنواخت اشاره کرد [۱۵-۱۰].

در اکثر پژوهش‌های صورت گرفته به منظور سنتز این ترکیب از مخلوط اکسید کلسیم و دی اکسید تیتانیوم (آناتاز، به دلیل ناپایدار بودن این فاز) استفاده شده است. به همین دلیل در این پژوهش از کربنات کلسیم و آناتاز به منظور سنتز این ترکیب استفاده شد و امکان سنتز آن به روش MASHS که مجموعه‌ای شامل آسیاکاری، واکنش دما بالای خود پیش‌رو و عملیات حرارتی نهایی می‌باشد.

غیر این صورت، واکنش در دمای اتاق اتفاق نمی‌افتد [۲۲-۱۹]. بسته به شرایط آسیاکاری، دو سینتیک واکنش کاملاً متفاوت امکان دارد، انجام گیرد:

- ممکن است حین هر برخورد واکنش به یک حجم کوچک محدود شود که نتیجه آن تحول تدریجی است.  
- اگر آنتالپی واکنش به حد کافی بالا باشد، یک واکنش احتراقی خود پیش‌رو می‌تواند شروع شود. در این حالت شروع واکنش احتراقی نیازمند یک زمان بحرانی خواهد بود. در این حالت اگر ذرات مخلوط پودری هر دو سخت و شکننده و ترد باشند به علت عدم تراکم و یا تراکم جزئی بین ذرات احتراق به کندی صورت گرفته و واکنش آهسته انجام خواهد شد. خیلی از واکنش‌ها هم در سیستم SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis) و هم در سیستم دیگری به نام مکانوشیمیایی MSR (Mechanically Induced Self Sustaining Reaction) بررسی می‌شوند. برخی از این واکنش‌های خودگستر مستقل از این هستند که واکنش به وسیله آسیاکاری (MSR) و یا حرارت‌دهی موضعی (SHS) آغاز شوند [۲۶-۲۳]. به طور کلی واکنش‌های مورد توجه در سیستم SHS مورد توجه در سیستم MSR هستند. در برخی از واکنش‌ها فعال‌سازی مکانیکی قبل از فرآیند SHS انجام می‌شود که روی سرعت احتراق و یکنواختی محصول مؤثر است. تلفیق این روش‌ها باعث ایجاد ارتباط بین این دو فرآیند شده است. به منظور کاهش زمان و دمای احتراق می‌توان میزان BPR را افزایش داد. از طرفی در صورت استفاده از عامل ساینده کوچک منجر به عدم واکنش احتراقی شده و وقوع واکنش احتراقی منوط به استفاده از گلوله‌های بزرگ می‌باشد [۲۹-۲۷]. برای بررسی اینکه آیا واکنش به صورت تدریجی انجام می‌شود یا به شکل خود احتراقی، تعیین دمای آدیباتیک ( $T_{ad}$ ) واکنش ضروری می‌باشد. دمای آدیباتیک واکنش را می‌توان از رابطه ۱، محاسبه نمود [۲۰]:

$$\Delta H_r = \sum \bar{C}_p^s (T_m - T_i) + \sum \Delta H_m + \sum \bar{C}_p^l (T_{ad} - T_m) \quad (1)$$

که در این رابطه  $\Delta H_r$  تغییر آنتالپی ناشی از واکنش،  $\bar{C}_p^s$  ظرفیت گرمایی معادل محصولات واکنش در حالت جامد،  $T_m$  دمای ذوب محصولات،  $\Delta H_m$  گرمای نهان ذوب

شدن دانه‌ها و افزایش کرنش در پهنای پیک‌ها را در نظر گرفت. لذا در این کار به منظور تعیین اندازه بلورک‌ها، از رابطه ویلیامسون- هال (Williamson-Hall) استفاده گردید [۲۰].

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\eta \sin \theta \quad (1)$$

که در آن  $D$  اندازه دانه در مقیاس آنگستروم،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس برابر با  $1.54056 \text{ \AA}$ ،  $B$  پهنای پیک در نیمه حداکثر شدت پیک بر حسب رادیان،  $\eta$  کرنش شبکه و  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش می‌باشد. بهترین خطی که از  $2\sin\theta$  برای چندین پیک XRD بر حسب  $B \cos \theta$  رسم می‌شود در نظر گرفته شده، شیب این خط معرف کرنش و عرض از مبدا معرف  $0.9\lambda/D$  است. به جهت بررسی مورفولوژی پودر و توزیع اندازه ذرات به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز زتاسایزر استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ملاحظات ترمودینامیکی فرآیند

امکان سنتز کلسیم تیتانات از طریق واکنش بین کربنات کلسیم و آناتاز در دمای اتاق، از طریق رابطه انرژی آزاد گیبس (رابطه ۴) مورد بررسی قرار گرفت.



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -81.7 \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 5 \text{ J/molK} \quad (6)$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -83.19 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

جدول ۱، مربوط به مقادیر آنتروپی و آنتالپی مواد اولیه و کلسیم تیتانات می‌باشد.

در این کار سعی شد تا با عملیات آسیاکاری و در نتیجه فعال‌سازی پودر، دمای مورد نیاز برای سنتز ترکیب مورد نظر را کاهش و سپس انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه مورد نظر در دما و زمان مناسب باعث بلورینگی هرچه بیشتر پودر، بهبود مورفولوژی و کاهش آگلومراسیون در پودر نهایی شود.

### ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، به منظور سنتز CTO از کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) و دی‌اکسید تیتانیوم (Anatase)، با خلوص ۹۸ درصد، به عنوان مواد اولیه استفاده شد. بعد از توزین مواد اولیه، نسبت مولی ۱:۱ از پودرها را انتخاب و پس از قرارگیری در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای که حاوی ۲ محفظه فولادی و ۱۲ گلوله از جنس فولاد زنگ‌نزن با میانگین قطر ۱۵/۷۵ mm بود، با سرعت ۲۹۰ rpm، در زمان ۷۰ ساعت آسیاب شدند. حجم محفظه و اندازه گلوله‌ها به گونه‌ای انتخاب شد که بیشترین انرژی با توجه به سرعت دستگاه به مخلوط پودری وارد شده و شرایط برای انجام واکنش دما بالای خود پیش‌رو مهیا شود. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با مقادیر ۲۰:۱، ۳۰:۱، ۵۰:۱ و ۷۰:۱ در نظر گرفته شد. در نهایت به منظور افزایش بلورینگی و بهبود مورفولوژی پودر کلسیم تیتانات حاصل، در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار داده شد. برای جلوگیری از حرارت اضافی، پس از هر ۱ ساعت آسیاب دستگاه به مدت ۳۰ دقیقه خاموش و درب محفظه برای خروج گاز دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) که در اثر تجزیه حرارتی کربنات کلسیم تولید شده و با افزایش فشار گاز تولیدی منجر به کاهش راندمان و معکوس شدن واکنش می‌شد، در زمان خاموش بودن دستگاه، درب محفظه در بازه زمانی کوتاهی باز و مجدداً بسته می‌شد. به منظور محاسبه اندازه دانه با توجه به این موضوع که محاسبه اندازه دانه با کمک رابطه شرر تخمینی بوده و این روش از جمله روش‌های تولید مواد نانوکریستال می‌باشد که در آن ریز شدن دانه‌ها با ذخیره شدن کرنش در ساختار همراه می‌باشد، برای کاهش خطا در تعیین اندازه دانه بایستی به طور همزمان سهم ریز

جدول ۱: مقادیر آنتالپی و آنتروپی جهت محاسبه انرژی آزاد گیبس.

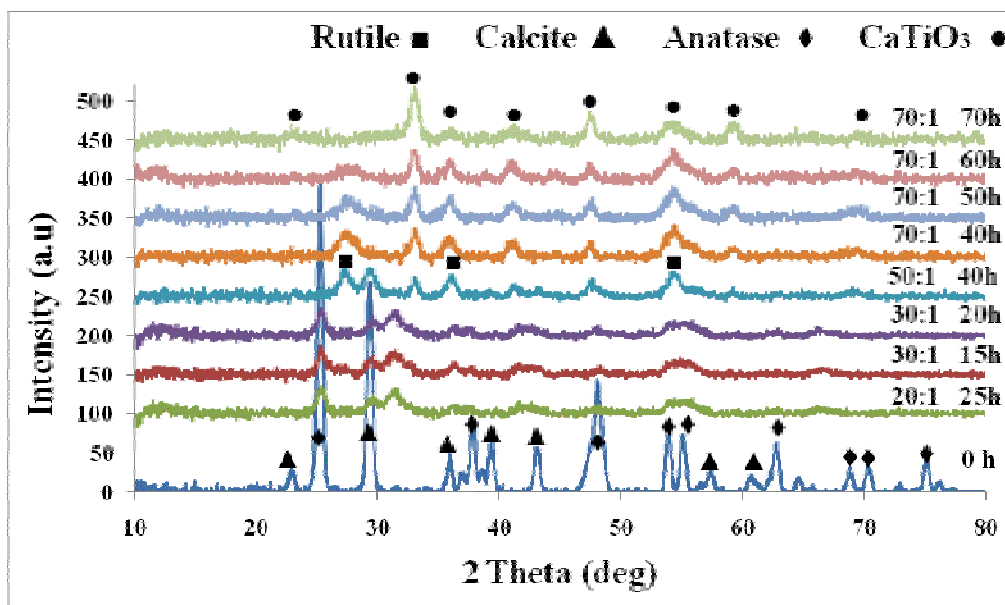
ماده	$\Delta S(J / molK)$	$-\Delta H(kJ / mol)$
TiO <sub>2</sub>	۵۰/۶	۹۴۴
CaO	۳۸/۱	۶۳۴/۹
CaTiO <sub>3</sub>	۹۳/۷	۱۶۶۰/۶

### ۳-۲- بررسی تحولات فازی حین آسیاکاری

شکل ۲ نشان دهنده نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه‌های مختلف با شرایط متفاوت می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود اولین الگوی پراش مربوط به مخلوط مواد اولیه می‌باشد که به دلیل عدم تامین انرژی لازم، واکنش و نفوذی بین مواد اولیه رخ نداده است. اولین نسبت گلوله به پودر انتخابی نسبت ۲۰ به ۱ می‌باشد که همانگونه که ملاحظه می‌شود بعد از ۲۵ ساعت آسیاکاری صرفاً شدت پیک‌های کلسیت بواسطه تجزیه شدن این ترکیب به اکسید کلسیم و دی اکسید کربن کاسته شده و انرژی به میزان کافی جهت سنتز ترکیب مورد نظر تامین نشده است. به همین دلیل میزان BPR به ۳۰ به ۱ افزایش داده شد. طبق بررسی‌های انجام شده افزایش نسبت وزنی به مقدار ۳۰ به ۱ انرژی لازم برای سنتز را تامین نموده و صرفاً باعث کاهش شدت پیک‌های آاناتاز و کلسیت بواسطه ریز شدن دانه‌ها شده و همچنان واکنش گرمایی به منظور تشکیل کلسیم تیتانات رخ نمی‌دهد. نسبت BPR به ۵۰ به ۱ و ۷۰ به ۱ افزایش داده شد. همانگونه که ملاحظه می‌شود دی اکسید تیتانیوم به حالت پایدار خود یعنی فاز روتایل تبدیل شده و دیگری اثری از پیک‌های کلسیت بعد از ۴۰ ساعت آسیاکاری ملاحظه نمی‌شود و در این زمان می‌باشد که انرژی حرارتی به واسطه واکنش گرمایی ناشی از تشکیل کلسیم تیتانات افزایش می‌یابد.

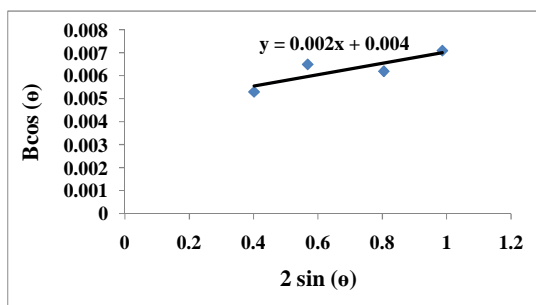
از این زمان به بعد نسبت وزنی گلوله به پودر ثابت نگه داشته شده و صرفاً زمان آسیاکاری به دلیل افزایش نفوذ ذرات در یکدیگر افزایش داده شد. ملاحظه می‌شود که همانطور که زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد در نهایت در زمان ۷۰ ساعت پیک‌های مربوط به مواد اولیه به طور کامل حذف و تمامی پیک‌ها متعلق به ترکیب کلسیم

تیتانات می‌باشد. پهنای پیک‌های حاصل به دلایل مختلفی می‌باشد از جمله: تاثیرات دستگاه، اندازه کوچک دانه و کرنش شبکه در ماده. به طور کلی وجود یک فاز آمورف نیز با مشاهده حضور پیک‌های پهن در الگوی پراش مشخص می‌شود اما در نهایت با مشاهده پیک‌های پهن اشعه ایکس امکان تمایز بین موادی که به صورت آمورف واقعی، دانه‌های فوق‌العاده ریز و یا مواد با کریستال‌های خیلی ریز که در یک شبکه آمورف قرار می‌گیرند، وجود نخواهد داشت. پهن شدگی پیک مربوط به مواد آمورف در زوایای کم صورت خواهد گرفت که در این صورت طبق رابطه براگ نشان دهنده فاصله زیاد بین دسته صفحات منظم کریستالی خواهد بود، از طرفی به دلیل اینکه در الگوی پراش حاضر، پهن شدگی در زوایای کم اتفاق نیافتاده پس علت آن صرفاً افزایش کرنش شبکه و ریزدانه‌گی و هم‌پوشانی پیک‌ها در زوایای ۲۰°، ۵۵° و ۴۲° خواهد بود چرا که تشکیل نابجایی‌ها و سایر نواقص کریستالی، اتم‌ها را از وضعیت تعادلی خود در شبکه کریستالی خارج می‌کند. بنابراین شبکه کریستالی (Crystal Lattice) تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می‌کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه براگ صدق می‌کند و برای یک صفحه، پیک‌های نزدیک به هم گرفته می‌شود که برآیند آنها به صورت یک پیک پهن و یا حتی هم‌پوشانی پیک‌ها ظاهر می‌شود. به منظور افزایش میزان بلورینگی (Crystallinity)، کاهش کرنش شبکه و بهبود مورفولوژی پودر سنتز شده، از عملیات حرارتی در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت استفاده شد که نتایج حاصل در شکل ۳ آورده شده است. همانطوریکه مشخص است میزان بلورینگی پودر با توجه به افزایش شدت پیک‌ها البته به مقدار جزئی با توجه به مقدار دمای نسبتاً پایین عملیات حرارتی، افزایش یافته است. عملیات حرارتی منجر به انجام فرآیند بازیابی شده و در نتیجه باعث کاهش چگالی نابجایی‌ها (Dislocation) و عیوب می‌شود. به منظور محاسبه اندازه دانه از طریق رابطه ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) در نمونه



شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس بعد از آسیابکاری در زمان‌ها و نسبت‌های وزنی گلوله به پودر مختلف.

نتایج محاسبات در نمودار شکل ۴ و جدول ۳ آورده شده است.



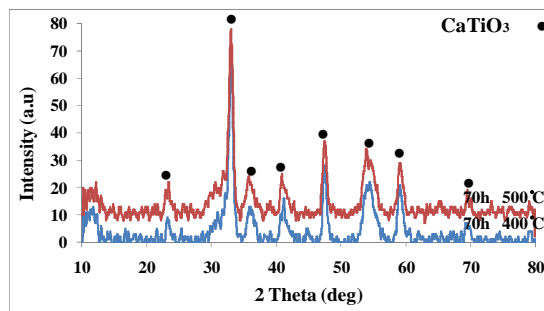
شکل ۴: نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون - هال به منظور محاسبه کرنش و متوسط اندازه دانه بعد از عملیات حرارتی.

جدول ۳: مقادیر متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه نمونه آسیابکاری شده به مدت ۷۰ ساعت با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال.

زمان آسیابکاری (ساعت)	$0.9\lambda/D$	متوسط اندازه دانه‌ها (nm)	کرنش شبکه (%)
۷۰	۰/۰۰۲	۶۹	۰/۰۰۳
۷۰ + عملیات حرارتی	۰/۰۰۴	۳۵	۰/۰۰۲

با توجه به مقادیر محاسبه شده در جدول ۳، میزان کرنش شبکه پس از عملیات حرارتی کاهش یافته است. کاهش

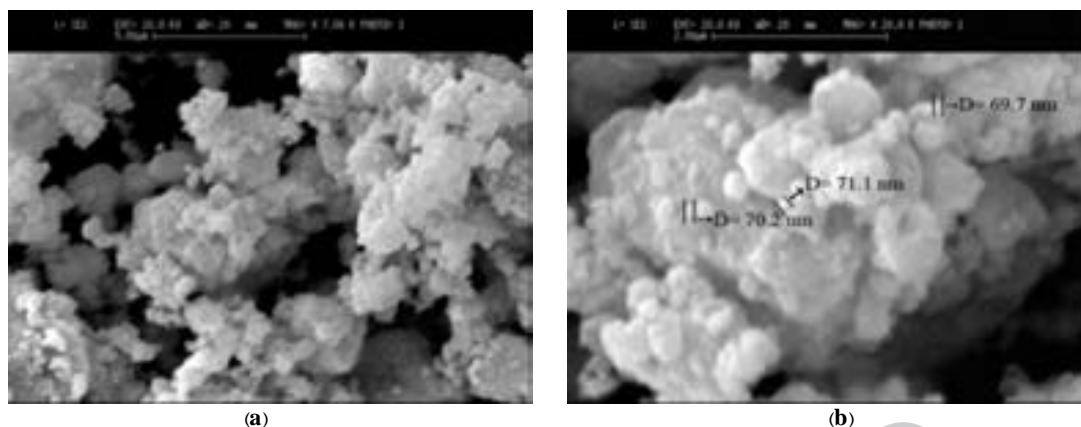
عملیات حرارتی (Heat Treatment) شده، در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد مقادیر  $x=2\sin\theta$  و  $y=B\cos\theta$  مربوط به ۴ پیک پراش با بیشترین شدت محاسبه شدند. مقادیر در جدول ۲ آورده شده است.



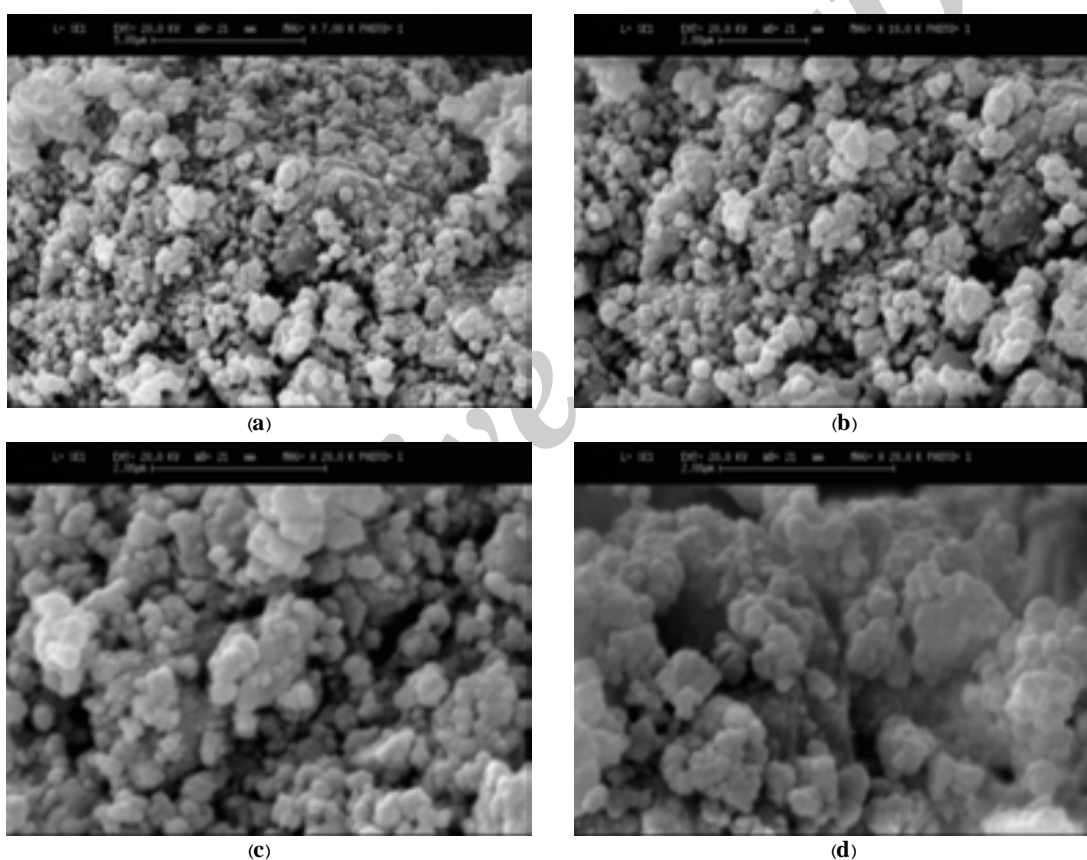
شکل ۳: الگوهای پراش اشعه ایکس بعد از عملیات حرارتی در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

جدول ۲: مقادیر  $x$  و  $y$  برای محاسبه اندازه دانه.

$x=2\sin\theta$	$y=B\cos\theta$
۰/۴۰۲۰	۰/۰۰۵۳
۰/۵۶۸۶	۰/۰۰۶۵
۰/۸۰۵۳	۰/۰۰۶۲
۰/۹۸۷۰	۰/۰۰۷۱



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه ۷۰ ساعت آسیاکاری شده، (a) بزرگنمایی ۷۰۰۰X و (b) بزرگنمایی ۲۰۰۰۰X.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۰۰°C، (a) بزرگنمایی ۷۰۰۰X، (b) بزرگنمایی ۱۰۰۰۰X، (c) بزرگنمایی ۲۰۰۰۰X و (d) بزرگنمایی ۲۰۰۰۰X.

### ۳-۳- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۵ تصاویر مربوط به الگوی پراش نمونه بعد از ۷۰ ساعت آسیاکاری می‌باشد. ملاحظه می‌شود که ذرات به جهت کاهش انرژی سطحی در کنار یکدیگر تجمع نموده و آگلومره شده‌اند. این حالت در تصویر ۵a به خوبی قابل

کرنش شبکه ناشی از پدیده بازیابی (Recovery) است که در اثر عملیات حرارتی به وقوع می‌پیوندد. حذف نابجایی‌ها با مکانیزم صعود و تبدیل آنها به مرز دانه با زاویه زیاد از جمله علل کاهش کرنش شبکه پس از عملیات حرارتی می‌باشد.

ملاحظه می‌شود، وجود یک طیف در این تصویر نشان دهنده توزیع یکنواخت ذرات در محدوده بین ۵۰ تا ۱۲۰ nm می‌باشد که گستره وسیعی از ذرات با توجه به موقعیت قله پیک در محدوده کمتر از ۱۰۰ nm و بین ۹۰ تا ۹۵ nm قرار دارد. نتیجه این آنالیز تایید کننده نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و میزان متوسط اندازه ذرات محاسبه شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این کار، سنتز نانوذرات کلسیم تیتانات به روش MASHS انجام شد. طبق نتایج XRD حداقل زمان مورد نیاز برای سنتز نانوذرات کلسیم تیتانات ۷۰ ساعت و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷۰ به ۱ و عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ به مدت ۱ ساعت می‌باشد. به منظور افزایش بلورینگی و کاهش میزان آگلومراسیون و ایجاد یکنواختی در توزیع ذرات و کاهش کرنش، پودر تحت عملیات حرارتی قرار داده شد. نتایج تصاویر SEM نشان دهنده توزیع یکنواخت، مورفولوژی کروی شکل و هم محور ذرات پس از عملیات حرارتی می‌باشد و این مطلب توسط آنالیز زتاسایزر نیز تایید شد. با توجه به مورفولوژی پودر سنتز شده می‌توان از آن در زمینه بیومواد به منظور افزایش بیشتر چسبندگی در لایه مابین پوشش هیدروکسی آپاتیت و زیرلایه تیتانیومی مورد استفاده قرار داد.

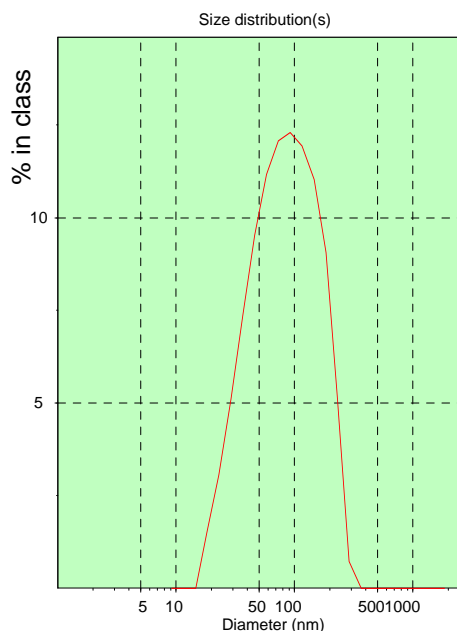
#### مراجع

- [1] A. Boudali, A. Abada, M. Driss Khodja, B. Amrani, K. Amara, F. Driss Khodja, A. Elias, *Physica B*, **405**, 2010, 3879.
- [2] X. Jiang, M.A. Trunov, M. Schoenitz, R.N. Dave, E.L. Dreizin, *Journal of Alloys and Compounds*, **478**, 2009, 246.
- [3] A.V. Stanishevsky, S. Holliday, *Surface & Coatings Technology*, **202**, 2007, 1236.
- [4] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, *Solid State Communications*, **110**, 1999, 611.
- [5] S.G. Javed, A. Khan, A. Majid, A.M. Mirza, J. Bashir, *Computational Materials Science*, **39**, 2007, 627.
- [6] Y. Saito, H. Takao, K. Wada, *Ceramics International*, **34**, 2008, 745.
- [7] M.L. Moreira, E.C. Paris, G.S. Nascimento, V.M. Longo, J.R. Sambrano, V.R. Mastelaro, M.I. Bernardi, J. Andres, J.A. Varela, E. Longo, *Acta Mater.*, **57**, 2009, 5174.
- [8] K.T. Jacob, K.P. Abraham, *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, 2009, 816.
- [9] S.K. Manik, S.K. Pradhan, M. Pal, *Physica E*, **25**, 2005, 421.
- [10] X. Wu, Y. Dong, S. Qin, M. Abbas, Z. Wu, *Solid State Communications*, **136**, 2005, 416.

مشاهده است از طرفی در شکل ۵b که در بزرگنمایی بالاتری تهیه شده است، متوسط اندازه ذرات نیز همانطور که با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال محاسبه شد قابل تایید می‌باشد. شکل ۶، تصاویر SEM مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۰۰ °C می‌باشد. تاثیر مثبت عملیات حرارتی در در شکل ملاحظه می‌شود، ذرات دارای پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تری نسبت به حالت بدون عملیات حرارتی داشته و میزان آگلومراسیون کاهش پیدا کرده است. در شکل‌های ۶a و ۶b مورفولوژی کروی شکل ذرات قابل تایید است از طرفی در شکل‌های ۶c و ۶d که در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ از قسمت‌های مختلف نمونه تهیه شده نشان دهنده کاهش میزان آگلومراسیون در نمونه می‌باشد.

#### ۴-۳- بررسی توزیع اندازه ذرات

برای بررسی توزیع اندازه ذرات از دستگاه زتاسایزر (Zetasizer, Malvern 3000 HAS) استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷: توزیع اندازه ذرات پودر کلسیم تیتانات بعد از عملیات حرارتی.

این آنالیز بر روی نمونه‌ای که در دمای ۵۰۰ °C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته بود انجام گرفت. همانطور که



- [21] J. Wang, *Materials Letters*, **61**, 2007, 4393.
- [22] Z. Liu, K.C. Chan, L. Liu, S.F. Guo, *Materials Letters*, **82**, 2012, 67.
- [23] C. Dwivedi, N. Raje, J. Nuwad, M. Kumar, P.N Bajaj, *Chemical Engineering Journal*, **193**, 2012, 178.
- [24] M.G. Ha, M.R. Byeon, T.E. Hong, J.S. Bae, Y. Kim, S. Park, H. Soon Yang, K.S. Hong, *Ceramics International*, **38**, 2012, 1365.
- [25] Z. Song, Y. Cheng, J. Guo, J. Wu, G. Xu, P. Cui, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **396**, 2012, 305.
- [26] C.Y. Chen, K. Ozasa, K. Katsumata, M. Maeda, K. Okada, N. Matsushita, *Electrochemistry Communications*, **22**, 2012, 101.
- [27] H. Zhang, G. Chen, X. He, J. Xu, *Journal of Alloys and Compounds*, **516**, 2012, 91.
- [28] D. Zhang, C. Zhang, P. Zhou, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 2011, 971.
- [29] C. Ergun, *Ceramics International*, **37**, 2011, 1143.
- [30] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. Garcia, M. Llusar, J. Badenes, G. Monros, *Ceramics International*, **37**, 2011, 3665.
- [31] F. Zhang, S. Chen, C. Lin, Y. Yin, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 3092.
- [11] L. Taibi, A. Mezroua, R. von der Muhll, *Solid State Chem.*, **124**, 2004, 77.
- [12] B.M. Patil, R.S. Srinivasa, S.R. Dharwadkar, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 2007, 225.
- [13] W. Liu, C. Wang, J. Cui, Z. Yong Man, *Solid State Communications*, **149**, 2009, 1871.
- [14] P. Hu, H. Jiao, C. Hai Wang, X. Ming Wang, S. Ye, X.P. Jing, F. Zhao, Z.X. Yue, *Materials Science and Engineering B*, **176**, 2011, 401.
- [15] L.S. Cavalcantea, V.S. Marques, J.C. Sczancoski, M.T. Escote, J.A. Varela, M.R. Santos, P.S. Pizani, E. Longo, *Chemical Engineering Journal*, **143**, 2008, 299.
- [16] V.S. Marques, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.P. Volanti, J.W. Espinosa, M.R. Joya, M.R. Santos, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, *Solid State Sciences*, **10**, 2008, 1056.
- [17] S. Palaniandy, N. Hidayu Jamil, *Journal of Alloys and Compounds*, **476**, 2009, 894.
- [18] G. Mi, F. Saito, Sh. Suzuki, Y. Waseda, *Powder Technology*, **97**, 1998, 178.
- [19] S.K. Manik, S.K. Pradhan, *Materials Chemistry and Physics*, **86**, 2004, 284.
- [20] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, **46**, 2001, 1.